

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-250097

(43)Date of publication of application : 27.09.1996

(51)Int.Cl.

H01M 2/16  
B32B 5/18

(21)Application number : 07-056320

(71)Applicant : KUREHA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 15.03.1995

(72)Inventor : MEGURO KAZUHIRO  
SUSA TOMOO  
TERAMOTO KAKICHI  
MIZUNO TAKEYA

### (54) INTERPOLE SEPARATOR FOR ELECTROCHEMICAL DEVICE

#### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To hold a shut down function to a high temperature by constituting a separator by a three-layer lamination porous film of polyolefin system resin porous layer, setting a melting point of an intermediate layer to a specific range different from the other layer, and specifying a thickness of the intermediate layer and a thickness of a lamination porous total unit.

**CONSTITUTION:** A separator is constituted by a lamination porous film of three-layer structure, with a polyolefin system resin porous film layer of 160°C or more melting point serving as both outer layers and with a poleolefin system resin porous film layer of 100 to 150°C melting point serving as an intermediate layer. The thickness of the intermediate layer is set to 3μm or more, and a thickness of a lamination porous film total unit is set to 10 to 30μm. By this constitution, since a low melting point layer is inserted to be interposed between high melting point layers, even by melting the intermediate layer dissolved to sharply decrease the volume, melting fluidizing is sufficiently performed between both the high melting point porous layers to generate uniformity, and a shut down function can be sufficiently held to a high temperature.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**INTERPOLE SEPARATOR FOR ELECTROCHEMICAL DEVICE**

Bibliographic data

Patent number: JP8250097

Publication date: 1996-09-27

Inventor: MEGURO KAZUHIRO; SUSA TOMOO; TERAMOTO KAKICHI; MIZUNO TAKEYA

Applicant: KUREHA CHEM IND CO LTD

Classification:

- international: H01M2/16; B32B5/18

- european:

Application number: JP19950056320 19950315

Priority number(s):

**Abstract of JP8250097**

PURPOSE: To hold a shut down function to a high temperature by constituting a separator by a three-layer lamination porous film of polyolefin system resin porous layer, setting a melting point of an intermediate layer to a specific range different from the other layer, and specifying a thickness of the intermediate layer and a thickness of a lamination porous total unit.

CONSTITUTION: A separator is constituted by a lamination porous film of three- layer structure, with a polyolefin system resin porous film layer of 160 deg.C or more melting point serving as both outer layers and with a poleolefin system resin porous film layer of 100 to 150 deg.C melting point serving as an intermediate layer. The thickness of the intermediate layer is set to 3 $\mu$  m or more, and a thickness of a lamination porous film total unit is set to 10 to 30 $\mu$  m. By this constitution, since a low melting point layer is inserted to be interposed between high melting point layers, even by melting the intermediate layer dissolved to sharply decrease the volume, melting fluidizing is sufficiently performed between both the high melting point porous layers to generate uniformity, and a shut down function can be sufficiently held to a high temperature.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-250097

(43) 公開日 平成8年(1996)9月27日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 2/16			H 0 1 M 2/16	L P
B 3 2 B 5/18			B 3 2 B 5/18	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平7-56320	(71) 出願人	000001100 呉羽化学工業株式会社 東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号
(22) 出願日	平成7年(1995)3月15日	(72) 発明者	目 黒 和 広 茨城県竜ヶ崎市佐貫町929-38 セレガハ イツ205
		(72) 発明者	諏 佐 友 雄 福島県いわき市勿来町白米林の中30-157
		(72) 発明者	寺 本 嘉 吉 茨城県稲敷郡阿見町大字荒川沖1807の2 モアステージ409
		(72) 発明者	水 野 斌 也 茨城県土浦市東崎町13-1-201
		(74) 代理人	弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 電気化学的装置用極間セパレーター

(57) 【要約】

【構成】 融点が160℃以上のポリオレフィン系樹脂多孔膜層(A)と融点が100~150℃のポリオレフィン系樹脂多孔膜層(B)をA層/B層/A層の3層構造に積層させた積層多孔膜からなり、中間層であるB層の厚さが3μm以上であり、積層多孔膜全体の厚さが10~30μmであることを特徴とする、電気化学的装置用極間セパレーター。

【効果】 低融点層を中間層とし、しかもその厚さ、ひいてはその体積を大きく設定したので、過大電流が流れたときのシャットダウン機能が改善されている。

(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】融点が160℃以上のポリオレフィン系樹脂多孔膜層(A)と融点が100～150℃のポリオレフィン系樹脂多孔膜層(B)をA層/B層/A層(ただし、両A層は同一であっても異なってもよい)の3層構造に積層させた積層多孔膜からなり、中間層であるB層の厚さが3μm以上であり、積層多孔膜全体の厚さが10～30μmであることを特徴とする、電気化学的装置用極間セパレーター。

【請求項2】A層を構成するポリオレフィン系樹脂が融点200℃以上のものである、請求項1に記載のセパレーター。

【請求項3】B層の厚さが5～20μmである、請求項1～2のいずれか1項に記載のセパレーター。

【請求項4】積層多孔膜の平均空孔率が30～65%である、請求項1～3のいずれか1項に記載のセパレーター。

【請求項5】積層多孔膜の平均空孔径が0.01～5μmである、請求項1～4のいずれか1項に記載のセパレーター。

【請求項6】A層を構成するポリオレフィン系樹脂がポリプロピレンまたはポリ(4-メチルペンテン-1)である、請求項1～5のいずれか1項に記載のセパレーター。

【請求項7】B層を構成するポリオレフィン系樹脂がポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体またはポリ(ブテン-1)である、請求項1～6のいずれか1項に記載のセパレーター。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】【発明の背景】

【産業上の利用分野】本発明は、電気化学的装置内で電極を離間させるべきセパレーターに関する。さらに具体的には、本発明は、電極間の短絡(ショート)ないしそれに基づく制御不能な発熱(所謂「熱的暴走(thermal runaway)」)に対処した電気化学的装置用電極セパレーターに関する。

【0002】極を有する電気化学的装置、特に電池は、少なくとも一組の電極を対向させ、極間に電解液を介在させてなる構造を有するが、電池の大きさを小さくする観点から極間間隔が狭いことが望ましい。そして、極間間隔が狭いときには極と極との接触を防止すべく、あるいは電解液を吸収保持すべく、極間に多孔質シートからなるセパレーターを介在させることがふつうである。

【0003】上記の点から、また電池としてすぐれているところから、リチウム電池は極間間隔の狭い電気装置の代表的なものといえる。

【0004】極間間隔の狭い電気化学的装置、特に、リチウム電池やリチウムイオン電池の製造法は、正極材、セパレーターおよび負極材を重ねて巻き込むことから、極間、ひいては極-セパレーター間は相互に押圧されて

2

おり、またセパレーターは引張り印加下にある。

【0005】ところで、電極表面は必ずしも平滑ではなくて、それ自身凹凸があったり、カーボンペースが塗布されていたりするが、極間に介挿されるセパレーターが強度的に弱いものである場合には極の凹凸がセパレーター中に圧入されて対向極と接触することがあって、所謂内部短絡が生じる可能性がある。一方、電池として外部短絡の可能性もある。

【0006】いずれの場合にも、短絡が発生すると電池内に大きな短絡電流が流れるので、電池内の過度の温度上昇が起きる。電池内の過度の温度上昇は、電解液として使用されている非水電解液の蒸発および(または)分解によるガスの発生による爆発の可能性につながる。発生ガスは一般に可燃性ガスであるので、爆発による電池外への逸出はそれ自身が危険であるばかりでなく、リチウム電池のように活性の高い軽金属を負極材料とする場合にはこの危険は一層高まる。

## 【0007】

【従来の技術】このような点に鑑み、高融点ポリオレフィン系多孔膜(A)と低融点ポリオレフィン系多孔膜(B)との積層体からなるセパレーターが提案された(特開平2-77108号公報)。この先行発明は、それまでに知られていた多孔質ポリオレフィン単層膜に認められた欠点を解決するものとして提案されたものと解される。

【0008】すなわち、この提案によれば、短絡が発生して電池内に過大な電流が流れても、その際発生する熱によって比較的融点の低いポリオレフィン多孔膜層が融解して、短絡によって形成された孔が自動的に閉塞封止され、セパレーターが全破壊に到る確率を低減することができる、とされている。すなわち、この提案によるセパレーターは、シャットダウン機能を有するということができる(なお、シャットダウン機能とは、電池内外で短絡が発生して電池内に過大な電流が流れ、それに伴うジュール熱で電池温度が上昇してセパレーターを構成する少なくとも1層が溶融し微細孔が溶融物で塞がれて電氣的絶縁はもちろんのことイオンの移動も阻止する絶縁体となり、電流がながれなくなることという)。

【0009】そして、融点の異なる両層の層構成は、A/B、またはB/A/B(A:高融点、B:低融点)が好ましいとされている。

【0010】この先行発明は、それなりの解決を与えたものといえよう。しかしながら、本発明者らの知るところでは、この好ましいとされている層構成は満足すべきものではない。

【0011】すなわち、A/BまたはB/A/Bの層構成では、短絡発生時にその熱によって低融点層、すなわちB層、が著しく破壊されて、積層体は部分的に高融点層、すなわちA層、のみからなるものとなってしまう、多孔質ポリオレフィン単層構造のセパレーターに認めら

(3)

3

れた短絡発生率が高いという問題が依然として発生しやすい。さらに、電池外部での短絡が起った場合、短絡発生時の熱でB層が一時的に閉塞封止されるが、B層は熔融状態にあるため、電極上にありうる微細導電物質がB層を突き破って、実質的にA層のみからなる部分ができる可能性が高く、さらにこのA層のみとなった部分に過大電流が流れることで電池内温度はさらに上昇することになって、単層構造に認められた問題は一層顕在化する可能性がある。

【0012】一方、厚さ方向に非対称のA/B構造には、積層シートがカールしやすいという問題があって、電池等を製造する際に加工工程で支障をきたすので、実用上問題がある。

【0013】その他、類似のセパレーターを開示するものとして、特公平4-38101号公報もある。

【課題を解決するための手段】

【0014】〔発明の概要〕本発明は上記の点に解決を与えることを目的とし、多孔質ポリオレフィン系樹脂膜層からなるセパレーターに主として特定の層構造をとらせることによってこの目的を達成しようとするものである。

【0015】＜要旨＞すなわち、本発明による電気化学的装置用極間セパレーターは、融点が160℃以上のポリオレフィン系樹脂多孔膜層(A)と融点が100～150℃のポリオレフィン系樹脂多孔膜層(B)をA層/B層/A層(ただし、両A層は同一であっても異なってもよい)の3層構造に積層させた積層多孔膜からなり、中間層であるB層の厚さが3μm以上であり、積層多孔膜全体の厚さが10～30μmであること、を特徴とするものである。

【0016】＜効果＞本発明によるセパレーターはポリオレフィン系樹脂多孔膜の積層体からなるところ、低融点層(B層)を高融点層(A層)間に介挿した構造としているので、低融点層が電極側に存在している層構成を好ましいとしている従来のセパレーターに認められる問題点が解決されている。本発明による積層体は特定の三層構造体であることに加えて、低融点中間層の厚さが比較的大きいということであって、中間層が融解して体積が激減しても、融解物は、両高融点多孔膜層間に在って両層から押圧されていることも寄与して、両高融点多孔膜層間で十分に熔融流動して均一化し、従来のセパレーターに比較して、高温までシャットダウン機能を十分に保持することができる。

【0017】〔発明の具体的説明〕

〔積層構造〕

＜一般的説明＞本発明によるセパレーター用積層多孔膜は、低融点ポリオレフィン系樹脂膜層(B層)を2枚の高融点ポリオレフィン系樹脂膜層(A層)間に介挿して

4

なる、A/B/Aの構造をもつ、積層構造体である。両A層はいずれも融点が160℃以上のポリオレフィン系樹脂多孔質であるが、両層はこの定義を充足する限り、使用ポリオレフィン系樹脂の種類ないし融点および(または)平均空孔率ないし平均空孔径に関して同一でも異なるものであってもよい。ここで「高融点」とは融点が160℃以上をいい、「低融点」は融点100～150℃をいう。

【0018】そして、中間層である低融点層は、厚さが5μm以上と比較的厚い。積層多孔膜全体の厚さは10～30μmである。なおこの積層多孔膜の好ましい具体例は、空孔率が30～65%であり、また平均空孔径が0.01～5μmである。

【0019】A層/B層/A層の積層構造は、各層が点接合されて形成されるようなものであってもよいが、各層が実質的にその全表面において相互に接合しているようなものが好ましい。

【0020】＜高融点ポリオレフィン系樹脂膜層(A層)＞A層をなすポリオレフィン系樹脂膜層は、融点が160℃以上、好ましくは200℃以上、例えば220～250℃程度、のポリオレフィン系樹脂からなる。融点が160℃未満では、短絡発生時にセパレーターの全破壊が生じ易いばかりでなく、低融点B層との間に十分な融点差を設けることができないので、シャットダウン機能が不十分となる。ここで「融点」は、示差走査熱量計(DSC30、Mettler社製)を用い、試料10mgを窒素気流下で、昇温速度10℃/分にて室温より昇温し測定したときの、融解に伴う吸熱ピーク温度を意味する。

【0021】本発明において、「ポリオレフィン系樹脂」としては、α-オレフィン、特に炭素数2～6程度、の単独重合体、それら相互の共重合体、およびこのα-オレフィンから主としてなる、すなわちその含量が50モル%以上であるα-オレフィンと他の共重合可能エチレン性不飽和単量体との共重合体、ならびにこれらから主としてなる、すなわちその含量が50重量%以上となるように他の樹脂とブレンドされたもの、を意味する。

【0022】製膜技術上からは、このポリオレフィン系樹脂は非架橋のものであることがふつうであるが、製膜が可能ならば、あるいは製膜後に行った架橋化処理によって、ポリオレフィン系樹脂は架橋したものであってもよい。また、このポリオレフィン系樹脂は、延伸ないし分子配向、結晶化、その他のポリマーないし樹脂材料に適用される処理を許容範囲内で施したものであってもよい。ポリマーないし樹脂材料に対して慣用されているように、本発明でのポリオレフィン系樹脂も有機ないし無機の充填剤、あるいは熱安定剤、酸化防止剤、滑剤、帯電防止剤、その他の補助資材、を配合したものであってもよい。

(4)

5

【0023】さて、まず、A層用のポリオレフィン系樹脂は、融点が160℃以上であるという点で低融点B層用のそれと区別される。

【0024】このような融点条件を満たすポリオレフィン系樹脂は周知であって、希望する融点のものを選定すればよい。A層用ポリオレフィン系樹脂として好ましいものは、例えば、ポリプロピレン、ポリ(4-メチルペンテン-1)、およびポリ(3-メチルブテン-1)である。この中でも、ポリプロピレンおよびポリ(4-メチルペンテン-1)、就中ポリ(4-メチルペンテン-1)、が特に好ましい。

【0025】A層用のポリオレフィン系樹脂膜の厚さは、積層構造のつくり易さ、積層構造体として過度に厚くないこと、あるいは短絡発生の可能性を低下させること、等の観点から、3~20μm、好ましくは5~15μm、であることがふつうである。

【0026】A層は多孔膜であるが、製膜および多孔化については積層体の製造に関連して後記したところを参照されたい。

【0027】<低融点ポリオレフィン系樹脂膜層(B層)>B層は、A層に比べて低融点であるという点を除けば、そして厚さが5μm以上であることを要件とする点を除けば、基本的にA層と同じである。

【0028】すなわちB層用のポリオレフィン系樹脂は、融点が100~150℃、好ましくは110~135℃、のものである。融点が100℃未満では正常な作動中にシャットダウン機能が働くおそれがあり、150℃を越えると短絡発生後にシャットダウン機能が発現するまでに時間がかかるため、安全性が低くなる。

【0029】このような低融点のポリオレフィン系樹脂もまた周知であって、具体的には、例えばポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、およびポリ(ブテン-1)を例示することができる。これらのうちでは、ポリエチレンおよびポリ(ブテン-1)、就中ポリ(ブテン-1)、が好ましい。さらにシャットダウン機能を損なわない範囲であれば、他の樹脂、例えばポリプロピレン、と混合しても構わない。

【0030】A層との融点差は、30℃以上、好ましくは50℃以上、さらに好ましくは80℃以上、がセパレーターとしての用途からいって、すなわち良好なシャットダウン機能発現のためには、好ましい。

【0031】本発明の特徴の一つが中間層であるB層の厚さが3μm以上であるという点にあることは前記したところである。B層(およびA層)は好ましくは空孔率が30~65%であって、具体的には50%前後であることが多いから、それが短絡時の発熱によって融解すると、その体積が激減するので、そのような体積の激減を補償すべく、本発明ではB層厚さを厚く、従ってB層樹脂体積を大きく、設定する。

【0032】リチウム電池を製作してB層厚さを検討し

6

た結果によれば、B層の膜厚は3μm以上、好ましくは5μm以上、特に7~15μm、であるべきである。

【0033】<積層構造の形成および多孔化>積層構造の形成は、予めつくった各膜を接合することを特に希望する場合は別として、典型的には共押出法または押出ラミネーション法によって行うことができる。これらのうちでは、共押出法が好ましい。

【0034】熱可塑性樹脂の共押出法および押出ラミネーション法は周知の技術であって、本発明でも所与の樹脂の融点ないし融点差その他のポリマー特性に配慮したうえで、合目的的な任意の方法を採用すればよい。

【0035】積層構造体を、それがどのような方法でつくられたものであれ、延伸ないし分子配向、結晶化その他の処理に付すことができることは前記したところである。

【0036】このようにしてつくられた積層構造体は、予め多孔膜をつくってから接合した場合等を除けば、未だ多孔性ではない。

【0037】非多孔膜の多孔化は、合目的な任意の方法によっておこなうことができる。

【0038】一つの方法は、ポリオレフィン非多孔膜を無機微粉末等の異種固体をマイクロ分散させたものとしてつくり、延伸などの歪を与えることにより、異種固体間を界面破壊して空孔を生じさせて多孔化させることからなる。しかし、この方法では、異種固体の分散性のコントロールが困難であり、そのため孔径分布が広くなりがちであるといった問題がある。

【0039】非多孔膜の多孔化の他の一つの、そして一般に好ましい方法は、非多孔膜を予め溶剤可溶物を分散させたものとしてつくり、溶剤で処理して当該可溶物質を溶出させることからなる。

【0040】その場合の可溶性物質としては、所与のポリオレフィン系樹脂に分散可能な有機液体ないし固体、有機ないし無機粉体、その他、がある。

【0041】有機液体ないし固体の代表的なものは、可塑剤として知られている化合物、例えばフタル酸ジエステル、脂肪族二塩基酸エステル、リン酸トリエステル、グリコールエステル、エポキシ化合物、その他である。これらのうちではフタル酸エステルが代表的であって、ジブチル、ジ-n-オクチル、ジ(2-エチルヘキシル)、ジノニル、ジラウリル等のエステルが例示される。ジ-n-オクチルフタレート(DOP)は好ましいもののひとつである。

【0042】有機ないし無機粉末としては、生成多孔膜が電気化学的装置に使用されるものであるところより、有機粉末が好ましいといえる。水溶性有機粉末、例えば糖類の粉末、を具体的に挙げるができる。

【0043】これらのような可溶性物質をポリオレフィン系樹脂と混練して分散させた形で得た非多孔膜を、所与の可溶性物質に対応する溶剤で処理して、当該可溶性

50

(5)

7

物質を溶出させる。可溶性物質が上記のフタル酸ジエステルあるいはリン酸トリエステルの場合、溶剤としては、たとえばハロアルカン（トリクロルメタン、トリクロルエタン等）、ケトン（アセトン、メチルエチルケトン等）、低級カルボン酸エシテル（酢酸エチル等）、低級アルカノール（メタノール、イソプロピルアルコール等）および芳香族炭化水素（トルエン、キシレン等）を例示することができる。

【0044】この可溶性物質溶出後の空隙が所定空孔率および空孔径を生成するよう、可溶性物質が液体ないし固体の場合は当該物質と所与のポリオレフィン系樹脂との溶解度パラメーターとの相関において配合量および混練条件を選び、また可溶性物質が粉末の場合は粉末の配合量および粒度を選ぶ。層間でこれらを異ならせることができ、また可溶性物質が粉末の場合は溶剤の侵入を容易にするため、延伸によって粉末周辺に亀裂を生じさせることができる。

【0045】ポリオレフィン系樹脂がポリ（ブテン-1）およびポリ（4-メチルペンテン-1）であるときにDOPを40～150phr配合して、200～280℃で1～30分間混練すれば、所期のDOPの分散状態が得られる。このポリオレフィン樹脂を、例えば共押出法により、三層積層体を得て、20～60℃の温度でイソプロピルアルコールで0.5～60時間浸漬処理すれば、所期の三層構造多孔膜が製造される。

【0046】本発明による積層多孔膜は、平均空孔率が30～65%、特に35～50%、であることが好ましい。「空孔率」は以下のように測定した値を意味する。

【0047】試料（5cm×5cm）をミネラルオイル（Aldrich社製）に6時間浸漬し、表層のミネラルオイルを十分に拭き取った後の重量（W2）を測定し、該試料の浸漬前の重量（W1）およびミネラルオイルの密度（ρ）より空孔体積（V1）を次式により求める。

$$V1 = (W2 - W1) / \rho$$

【0048】空孔率（P）は、見掛け体積（厚さおよび寸法より計算される値）V2と空孔体積V1より、次式により計算される。

$$P = V1 / V2 \times 100 (\%)$$

【0049】平均空孔率が30%未満では非水電解液の吸収保持量が少なく電気化学的装置として不十分となり、一方65%を越えるとセパレーターとしての機械的強度が不十分となる傾向がある。

【0050】一方、この積層多孔膜の細孔の平均空孔径は、0.01～5μm、特に0.1～0.5μm、であることが好ましい。ここで「平均空孔径」は測定エリア20mmφの試験片を用い、ASTM F-316-86に準拠した、エタノールによるハーフトライ法によって求めた値を意味する。

【0051】平均空孔径が0.01μm未満では電気化学的装置としてセパレーターでの電気抵抗が大きくて不

8

適当であり、一方5μmを越えると電極表面に塗布したカーボンペースが通過して短絡を生じる可能性が大きくなる。

〔積層多孔膜の使用／セパレーター〕

【0052】＜電気化学的装置＞本発明による積層多孔膜は、電気化学的装置用極間セパレーターとして使用される。

【0053】ここでいう「電気化学的装置」は、電池、特にリチウム電池、リチウムイオン電池、電解コンデンサー、その他の、電気エネルギーの授受または貯蔵その他に電気化学的現象を利用する任意の装置を意味する。

【0054】これらのうちの一つの代表例は、リチウム電池、広義には非水電解液電池、である。この電池は、リチウム、ナトリウム等の軽金属を活物質とする負極と、二酸化マンガン等の酸化力を有する金属化合物を活物質とする正極と、正負極間に介挿されたセパレーターと、プロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとの混合溶媒等の非水溶媒に過塩素酸リチウム等の電解質を溶解させたもの等の非水電解液と、を具備してなるものであって、その内容ないし具体的構成もまた周知である。例えば、「高性能電池の最新技術マニュアル」（株式会社 総合技術センター発行）を参照されたい。この種の電池は、典型的には、シート状の正負両電極間に非水電解質を吸収保持させたセパレーターを介挿してなる複合シートを捲回したものを電極体とするものである。

【実施例】

【0055】〔実施例1〕B層用樹脂としてポリ（ブテン-1）（三井石油化学工業株式会社製、商品名：ビューロン、融点123℃）に対し、100phrのDOPを2軸押出機を用いて、230℃で熔融ブレンドし、ペレット化した。A層用樹脂としてポリ（4-メチルペンテン-1）（三井石油化学工業株式会社製、商品名：TPX、融点235℃）に対し、65phrのDOPを260℃で同様に熔融ブレンドして、ペレット化した。

【0056】得られたペレットを370mm幅の3層共押出用Tダイの設置された3台の押出機より240℃で熔融押出してA層／B層／A層からなる熔融シートを成形し、60℃のチルロール上で冷却して、多孔膜原反を得た。得られた原反を200mm四方に切り出し、30℃のイソプロピルアルコール中で超音波を当てながら5分間処理した。乾燥後、室温で1.5倍に一軸延伸したのち、60℃で30分間熱処理を行って、積層多孔膜を得た。得られた積層多孔膜の断面を偏光顕微鏡を用いて観察したところ、A層／B層／A層＝7μm／12μm／7μmの厚み構成であった。また、平均空孔率は46%、平均孔径は0.26μmであった。さらに、電気化学的装置極間での短絡による発熱を想定して、得られた積層多孔膜のシャットダウン特性を次のように調べた。

【0057】得られた積層多孔膜に電解液（プロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタン1：1の混合

50

(6)

9

溶媒に1mol / lの過塩素酸リチウムを溶解したもの)を含浸させた後、5cm<sup>2</sup>の白金電極2枚ではさんで固定して、測定セルとした。この測定セルを加熱しながら、LCRメーター(Yokogawa Hewlett Packard社製、4274型)を用いて測定セルの電極間に1KHz、4Vの交流を印加して、交流電気抵抗( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )の変化を測定した。なお、このとき、室温での初期電気抵抗値の10000倍の電気抵抗値を示した温度をシャットダウン温度とした。その結果、得られた積層多孔膜のシャットダウン温度は124℃であり、その後さらに加熱しても、230℃まではシャットダウン状態が保持されていて、良好なシャットダウン特性と安全性が確認された。

【0058】[実施例2] B層用樹脂としてポリ(ブテン-1)(三井石油化学工業株式会社製、商品名:ビューロン、融点123℃)に対し、100phrのDOPを2軸押出機を用いて、230℃で熔融ブレンドし、ペレット化した。A層用樹脂としてポリ(4-メチルペンテン-1)(三井石油化学工業株式会社製、商品名:TPX、融点235℃)に対し、65phrのDOPを260℃で同様に熔融ブレンドしてペレット化した。さらに、上記と異なるA層用樹脂(以下、A'層用樹脂という)としてポリプロピレン(チッソ株式会社製、商品名:チッソポリプロ、融点165℃)に対し、70phrのDOPを240℃で同様に熔融ブレンドしてペレット化した。得られたペレットを370mm幅の3層共押出用Tダイの設置された3台の押出機より240℃で熔融

10

押出して、A層/B層/A'層からなる熔融シートを成形し、60℃のチルロール上で冷却して、多孔膜原反を得た。得られた原反を200mm四方に切り出し、30℃のイソプロピルアルコール中で超音波を当てながら5分間処理した。乾燥後、室温で1.5倍に一軸延伸したのち、60℃で30分間熱処理を行って、積層多孔膜を得た。得られた積層多孔膜の断面を偏光顕微鏡を用いて観察したところ、A層/B層/A'層=6μm/5μm/8μmの厚み構成であった。また、平均空孔率は44%、平均孔径は0.24μmであった。さらに、実施例1同様に電気化学的装置極間での短絡による発熱を想定して、得られた積層多孔膜のシャットダウン特性を調べた。その結果、得られた積層多孔膜のシャットダウン温度は124℃であり、その後さらに加熱しても、230℃まではシャットダウン状態が保持されていて、良好なシャットダウン特性と安全性が確認された。

【0059】

【発明の効果】本発明によるポリオレフィン系樹脂積層多孔膜からなる電気化学的装置用電極間セパレーターによれば、低融点樹脂を高融点樹脂膜間に介挿し、しかもその厚さ、ひいては中間層樹脂の体積、を十分にとったことによって、低融点樹脂膜を電極に当接させる場合の短絡発生時のシャットダウン機能の不十分さが解決されることは、[発明の概要]の項において前記したところである。